

РЕГЕНЕРАЦИЯ ОЗОНА В СМЕСИ O-O₂-O₃© 2014 А.П.Торбин¹, А.А.Першин², В.Н.Аяззов²¹Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН²Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П.Королева (национальный исследовательский университет)

Поступила в редакцию 04.06.2014

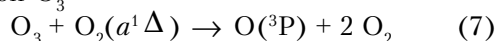
В работе представлены лабораторные исследования физико-химических процессов с участием молекул синглетного кислорода O₂(a¹Δ), атомов кислорода и молекул озона. Атомы кислорода и молекулы O₂(a¹Δ) нарабатывались с помощью лазерного УФ фотолиза озона. Для измерения концентрации O₃ использовалась время-разрешенная абсорбционная спектроскопия. Впервые в лабораторных условиях обнаружены эффекты замедления темпа и неполного восстановления озона. Эти эффекты обусловлены протеканием реакций колебательно-возбужденной молекулы озона, образованной в результате рекомбинации, с молекулой синглетного кислорода O₂(a¹Δ) и атомарным кислородом O.

Ключевые слова: колебательно-возбужденный озон, синглетный кислород, атомы кислорода, лазерный фотолиз, регенерация озона, атмосфера.

ВВЕДЕНИЕ

Активные формы кислорода (АФК) играют важную роль в химических и энергообменных процессах в атмосфере [1], в лазерных средах [2], в кислородсодержащей плазме [3] и в горении [4]. Одним из наиболее важных процессов в атмосфере является регенерация озона в процессе рекомбинации атомов кислорода (1) (рис. 1). Результаты многих исследований [5, 6] указывают на то, что в процессе (1) формируется колебательно-возбужденная молекула O₃(x). Часть молекул O₃(x) стабилизируется благодаря процессам (3), (4b) и (6). Взаимодействие колебательно возбужденного озона с атомами кислорода имеет два канала продуктов реакции: релаксационный (4b) и химический (4a). По оценкам [7] около 30 % от общей скорости потери O₃(x) может относиться к реакционному каналу (4a). В условиях верхних слоев атмосферы излучательный процесс (6) вносит значительный вклад в общую скорость колебательной релаксации O₃(x).

Другая часть O₃(v) разрушается в процессах (2), (4a) и (5). Несмотря на то, что константа скорости тушения O₂(a¹Δ) термализованной молекулой O₃



мала, в работе [8] обнаружили, что для O₃, обладающего одним квантом колебательной энергии,

она будет выше на коэффициент 38 ± 20 . В [5] предположили, что константа скорости тушения O₂(¹D) на озоне, возбужденном до двух или более квантов продольных мод, может находиться в пределах 10^{-11} - 10^{-10} см³с⁻¹. Вклад канала (4a) в разрушение O₃(x) значителен в верхних слоях атмосферы, где высока концентрация атомов кислорода. Более того, потери O₃(x) могут происходить в реакциях с участием других активных соединений X (процесс (5)), таких как NO, NO₂, OH и др.

Процессы (2), (4a) и (5) приводят к снижению скорости формирования озона и увеличению скорости убыли молекул O₂(a¹Δ) и атомов O в системах O-O₂-O₃. Расчет концентрационных профилей O, O₃ и O₂(a¹Δ) в атмосферных условиях следует проводить с учетом процессов с АФК. В существующих базах кинетических констант процессов протекающих в земной атмосфере приведена скудная информация по процессам с участием возбужденных частиц, в первую очередь из-за сложности изучения быстропротекающих процессов. В данной работе представлены новые экспериментальные данные, указывающие на то, что процессы с АФК вносят существенный вклад в скорость регенерации и степень восстановления озона в смесях O-O₂-O₃.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Фотолиз озона осуществлялся УФ лазерными импульсами на длине волны 266 нм (излучение 4 гармоники от твердотельного лазера Solar Laser Systems, модель LQ829, длительность импульса 10 нс) в фотолизной ячейке, подробное описание которой приведено в [9, 10]. Озон производился лабораторным генератором (А-с-

Торбин Алексей Петрович, инженер СФ ФИАН.

E-mail: torbinalex@gmail.com

Першин Андрей Александрович, студент СГАУ.

E-mail: anchizh93@gmail.com

Аяззов Валерий Николаевич, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник СГАУ.

E-mail: azyazov@fian.smr.ru

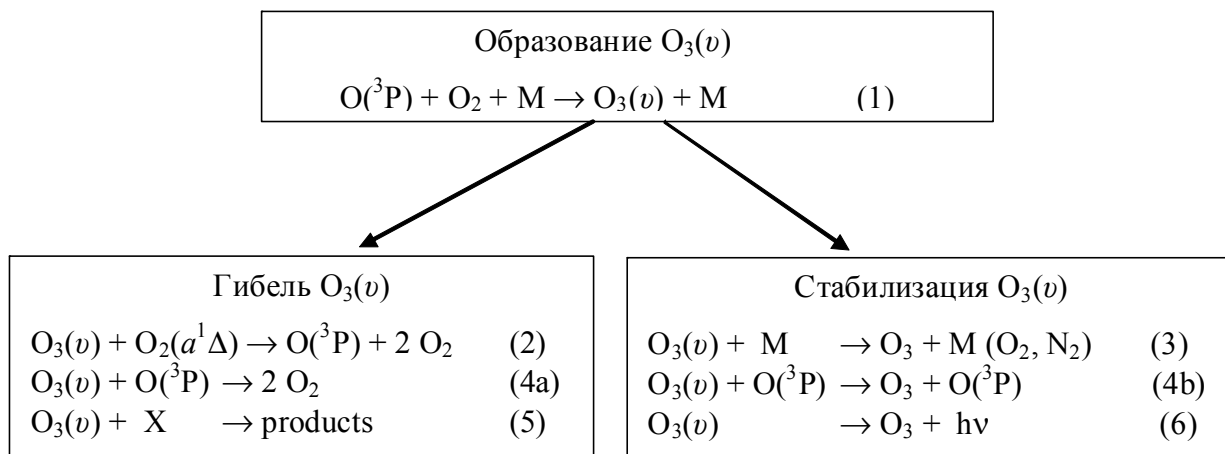


Рис. 1. Образование, гибель и стабилизация колебательно возбужденного озона в кислородсодержащих средах

ГОКСф-5-02-ОЗОН). Исходная концентрация озона на входе фотолизной ячейки измерялась по поглощению света ртутной лампы вблизи 253 нм.

На рис. 2 представлена принципиальная схема системы измерения концентрации озона в зоне фотолиза. Газовая смесь O_2 - O_3 -М прокачивалась по цилиндрическому каналу диаметром 10 мм. Лазерный пучок диаметром 8 мм распространялся перпендикулярно газовому потоку. Концентрация озона измерялась по поглощению света в УФ области спектра, где молекула O_3 имеет широкую и интенсивную полосу поглощения. Излучение от УФ источника света (1) (светодиод UVTOP255) доставлялось в зону фотолиза (4) световолокном (5) (диаметр 0.6 мм). Концы подводящего и отводящего световолокон располагались в непосредственной близости от фотолизной зоны. Длина поглощения равнялась диаметру поперечного сечения фотолизного лазерного пучка. Часть прошедшего сквозь фотолизную зону зондирующего излучения попадала на конец отводящего световолокна, по которому излучение доставлялось на вход монохроматора (МДР 6). Монохроматор (2) выделял излучение

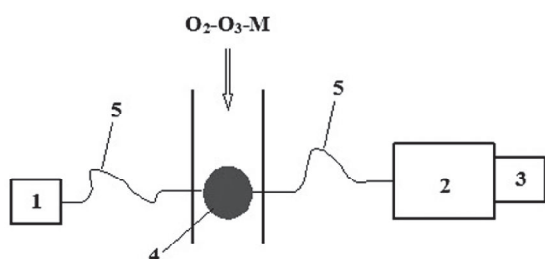


Рис. 2. Принципиальная схема системы измерения концентрации озона в фотолизной зоне на основе время-разрешенной абсорбционной спектроскопии:
 1 – светодиод, 2 – монохроматор, 3 – фотоэлектронный умножитель, 4 – фотолизная зона, 5 – световолокно, М – буферный газ

вблизи 258 нм. Прошедшее через монохроматор излучение регистрировалось фотоэлектронным умножителем (3) (Hamamatsu R636-10). Временное разрешение системы измерения концентрации озона составляло 3 микросекунды.

Контроль расхода газов осуществлялись с помощью расходомеров (Bronkhorst, Mass-View) и игольчатых натекателей. Откачка смеси осуществлялась ротационным насосом. Скорость откачки регулировалась с помощью натекателя, установленного на выходе из ячейки. Скорость газа в фотолизной ячейке составляла несколько десятков сантиметров в секунду. Частота повторения лазерных импульсов составляла 10 Гц. При этом каждый лазерный импульс воздействовал на свежую смесь. Давления в фотолизной и абсорбционной ячейках измерялись с помощью датчиков давления “МЕТРАН” с пределами измерения до 100 Торр и 1200 Торр. Измеритель мощности (OPHIR) использовался для измерения энергии лазерного импульса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Атомы кислорода и молекулы $O_2(a^1\Delta)$ нарабатывались фотолизом озона на длине волны 266 нм:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2(a^1\Delta) + O(^1\Delta)$$

$$\rightarrow O_2(X^3\Sigma) + O(^3P).$$

Возбужденные атомы $O(^1\Delta)$ быстро конвертировались в $O(^3P)$ в ходе столкновений с компонентами смеси, такими как O_2 , Ar, He, CO_2 и N_2 :

$$O(^1\Delta) + M \rightarrow O(^3P) + M$$

На рис. 3 показаны временные зависимости концентрации озона после лазерного фотолиза смеси O_3 - O_2 -Ar- CO_2 на длине волны 266 нм для удельной энергии лазерного импульса $E=70$ мДж/см², расходе кислорода $G_{O_2}=0,33$ ммоль/сек, общем давлении газа $P_{tot}=712$ Торр, давлении кислорода $P_{O_2}=235$ Торр, температуре газовой смеси $T=300$ К и начальной плотности озона

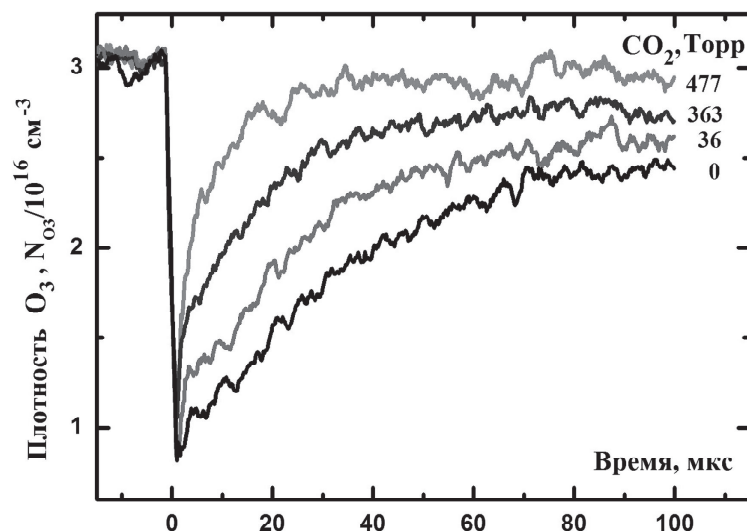


Рис. 3. Временные профили плотности O_3 при $E=70$ мДж/см², $P_{tot}=712$ Торр, $P_{O_2}=235$ Торр, $T=300$ К и разных давлениях CO_2

$N_{O_3}^0 = 3 \times 10^{16}$ см⁻³. В экспериментах полное давление газовой смеси P_{tot} и полный расход газов G_{tot} поддерживались постоянными. При уменьшении расхода углекислого газа G_{CO_2} его убыль компенсировалась расходом аргона G_{Ar} , так чтобы общий расход составлял $G_{O_2} + G_{CO_2} + G_{Ar} = G_{tot} \approx 1$ ммоль/сек. На рисунке значения концентраций озона при временах $t < 0$ соответствуют его начальным значениям $N_{O_3}^0$ до лазерного импульса. Под действием лазерного импульса значительная часть озона диссоциирует до значений $N_{O_3}^{ph}$. При удельной энергии лазерного импульса $E=70$ мДж/см² доля фотодиссоциированных молекул озона

$$\eta_d = \frac{N_{O_3}^0 - N_{O_3}^{ph}}{N_{O_3}^0}$$

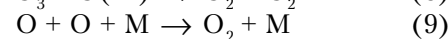
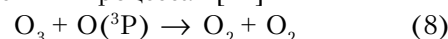
достигала 70 %. Как видно из рис. 3, скорость восстановления озона сильно зависит от содержания в смеси углекислого газа. Из этого же рисунка видно, что озон не восстанавливается до первоначальных значений и стремится при $t \rightarrow \infty$ к некоторому значению $N_{O_3}^\infty$. Чем выше расход углекислого газа, тем выше темп, а также степень восстановления озона определяемого из выражения

$$\eta_{rec} = \frac{N_{O_3}^\infty - N_{O_3}^{ph}}{N_{O_3}^0 - N_{O_3}^{ph}}$$

Согласно кинетическим константам представленных широко в различных базах данных (например, международное общество фундаментальной и прикладной химии (IUPAC) [11]) озон должен восстановиться практически до первоначального уровня за характерные времена 7-15 мкс в условиях наших экспериментов. Для смеси O_2-O_3-Ar (нижняя кривая) время восстановления озона t_{O_3} составило 50 мкс вместо ожидаемых 13

мкс. Замена Ar на CO_2 привела к уменьшению t_{O_3} . Для смеси $O_2-O_3-CO_2$ (верхняя кривая) ожидаемое и измеренное времена восстановления озона были практически одинаковыми и составили $t_{O_3} \approx 7$ мс.

Результаты, представленные на рис. 3, свидетельствуют, что концентрации озона в условиях нашего эксперимента не восстанавливаются до начального значения и стремятся к $N_{O_3}^\infty$ при $t \rightarrow \infty$. Скорости удаления атомов кислорода в хорошо известных процессах [11]



намного меньше скорости протекания процесса (1) и их вклад в убыль атомов O пренебрежительно мал в условиях нашего эксперимента. Для газовой смеси O_2-O_3-Ar (нижняя кривая на рис. 3) степень восстановления озона η_{rec} составила около 70 %. Замена в смеси CO_2 на Ar вызывает рост η_{rec} и уменьшение t_{O_3} .

В отсутствии углекислого газа наблюдаемое время восстановления озона более чем в три раза превосходит оценочное. В то время как при избытке углекислого газа наблюдаемое и оценочное времена совпадают. Аргон плохо тушит колебательно возбужденный озон, поэтому регенерация атомов кислорода в процессе (2) происходит эффективно, что и приводит к увеличению времени восстановления озона. При избытке CO_2 в смеси скорость тушения $O_3(x)$ в процессе (3) намного больше скорости процесса (2) и все образовавшиеся колебательно-возбужденные молекулы озона в процессе (1) стабилизируются.

На рис. 4. приведены экспериментальные зависимости концентрации озона в зоне фотолиза от времени для смеси O_2-O_3-Ar . В этом случае изменение в расходе кислорода компенсировалось расходом аргона так чтобы общее давление

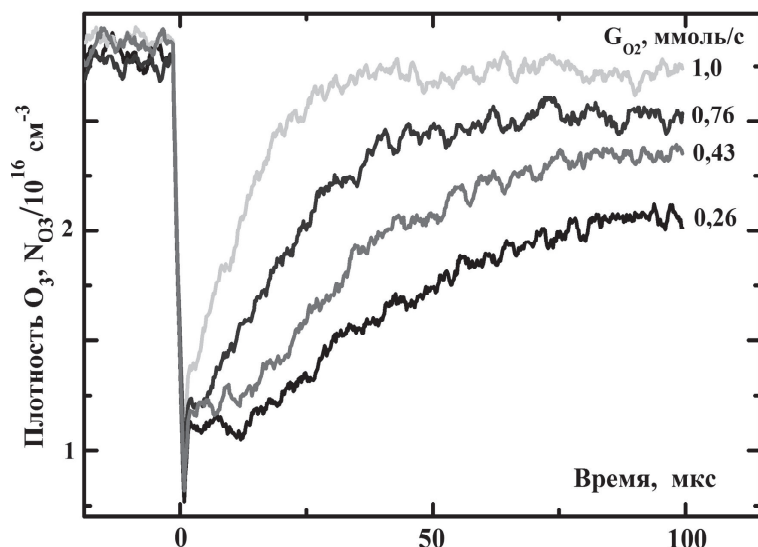


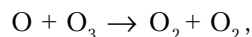
Рис. 4. Временная зависимость концентрации озона после лазерного фотолиза смеси O_3-O_2-Ar на длине волны 266 нм при полном давлении 705 Торр, при удельной энергии лазерного импульса $E=70$ мДж/см² и при полном расходе газовой смеси 1 ммоль/сек для нескольких расходов кислорода

и общий расход оставались постоянными. Как и в экспериментах с замещением Ar углекислым газом, темп и степень восстановления озона растут с расходом кислорода. В отличие от рис. 3 рост темпа восстановления озона с увеличением расхода кислорода связан в первую очередь с ростом скорости процесса рекомбинации (1), которая зависит квадратично от концентрации молекул кислорода в смеси.

Результаты, представленные на рис. 3 и 4, показывают важный экспериментально обнаруженный факт, заключающийся в том, что степень восстановления озона зависит от состава смеси. Наблюдаемые в экспериментах значения η_{rec} не могут быть объяснены убылью атомов кислорода в рекомбинационных процессах (8) и (9). Неполное восстановление озона также не может быть объяснено падением плотности озона за счет нагрева газа в результате поглощения средой световой энергии. Предполагая, что если вся поглощенная энергия света конвертируется в тепловую — максимальный подъем температуры не превысит $\Delta T=15$ К. Падение плотности за счет увеличения температуры смеси не может превысить 5 %.

Степень восстановления озона в выбранных для эксперимента условиях достигает в некоторых случаях 60 %. Соответственно до 40 % озона конвертируется в молекулярный кислород. Процесс (2) задерживает время восстановления озона, но он не влияет на степень восстановления озона, так как его продуктом является атомарный кислород, который в последующем, так или иначе мог бы участвовать в образовании новой молекулы озона в процессе (1).

Неполное восстановление озона также не объясняется хорошо изученным процессом взаимодействия атома кислорода с термализованным озоном [11]



поскольку этот процесс медленный с константой скорости реакции 8×10^{-15} см³/сек и он практически не влиял на скорость разрушения озона на временах рекомбинации атомов кислорода в наших экспериментах.

Наблюдаемые в наших экспериментах темп и степень восстановления озона объясняются протеканием процессов колебательно-возбужденного озона с синглетным кислородом (процесс (2)) и атомарным кислородом (процесс (4a)). Причем процесс (2) ответственен за замедление темпа восстановления озона, а процесс (4a) за неполное восстановления озона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые в лабораторных условиях обнаружены эффекты замедления темпа и неполного восстановления озона. В экспериментальных условиях, используемых в работе скорость и темп восстановления озона в кислородсодержащей среде меньше, чем это следует из кинетических данных, представленных в базе данных по атмосферной химии IUPAC [11]. Найдено, что степень восстановления озона после импульсного лазерного фотолиза зависит от состава среды. Добавление в смесь компонент, тушащих колебательно-возбужденный озон, увеличивает как степень, так и темп восстановления озона. Это согласуется с кинетикой колебательной релаксации $O_3(v)$. Молекула CO_2 является хорошим тушителем колебательно-возбужденного озона $7,5 \times 10^{-13}$ см³/с [6] против $5,9 \times 10^{-15}$ см³/с [6] для аргона. Поэтому варьирование концентрации аргона в широких пределах не приводило к заметному изменению в темпе и скорости восстановления озона.

АФК являются ключевыми компонентами в атмосфере и в кислородосодержащей плазме, поэтому при моделировании концентрационных профилей $O_2(a^1\Delta)$ и O_3 необходимо принимать во внимание процессы (2) и (4). Процесс (2) является основным каналом потерь $O_2(a^1\Delta)$ на выходе электроразрядного генератора синглетного кислорода для кислородно-йодного лазера [3]. В процессе $O_3(\nu) + O \rightarrow O_2 + O_2$ удаляются сразу два нечетных кислорода, поэтому этот процесс существенно замедляет процесс восстановления озона на высотах атмосферы вблизи 80-100 км.

Работа выполнена в СФ ФИАН при поддержке гранта РФФИ №14-05-97013 и при частичной поддержке научно-образовательным центром "Физика открытых неравновесных систем" СГАУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Slanger T.G.* Energetic Molecular Oxygen in the Atmosphere/*T.G. Slanger//Science* **265**, P. 1817-1818 (1994).
2. *Heaven M.C.* Recent advances in the development of discharge-pumped oxygen-iodine lasers//*Laser & Phot. Rev.* **4**, P. 671-683 (2010).
3. High pressure electro-discharge singlet oxygen generator (ED SOG) with high efficiency and yield/*O.V. Braginsky, A.S. Kovalev, D.V. Lopaev, O.V. Proshina, T. Rakhimova, A. T. Rakhimov and A.N. Vasileva//J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 172008 (2008).
4. *Konnov A.A.* Modeling ozone decomposition flames// *Energy & Fuel*, **27**, P. 501-506 (2013).
5. Dynamics of vibrationally excited ozone formed by three-body recombination II. Kinetics and mechanism/*W.T. Rawlins, G.E. Caledonia, R.A. Armstrong//J. Chem. Phys.* **87**, P. 5209-5221 (1987).
6. Critical survey of data on the spectroscopy and kinetics of ozone in mesosphere and thermosphere/*J.I. Steinfield, S.M. Adler-Golden, J.W. Gallagher//J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, P. 911-951 (1987).
7. The influence of reactant vibrational excitation on the $O(^3P)+O_3$ bimolecular reaction rate/*G.A. West, Jr. R.E. Weston, G.W. Flynn//Chem. Phys. Lett.* **56**, P. 429-433 (1978).
8. Infra-red laser enhanced reactions: chemistry of vibrationally excited O_3 with NO and $O_2(^1\Delta)$ /*M.J. Kurlyo, W. Braun, A. Kaldor, S.M. Freund, R.P. Wayne//J. Photochem.* **3**, P. 71-87 (1974).
9. $O_2(a^1\Delta)$ quenching in the $O/O_2/O_3$ system/*V.N. Azyazov, P.A. Mikheyev, D. Postell, M.C., Heaven//Chem. Phys. Lett.* **482**, P. 56-61 (2009).
10. Quenching of $I(^2P_{1/2})$ by O_3 and $O(^3P)$ /*V.N. Azyazov, I.O. Antonov, M.C. Heaven//J. Phys. Chem. A*, **111**, P. 3010-3015 (2007).
11. Evaluated Kinetic Data. URL: <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk> (дата обращения 10.05.2014)

OZONE REGENERATION IN THE $O-O_2-O_3$ MIXTURE

© 2014 А.Р. Торбин¹, А.А. Першин², V.N. Azyazov²

¹P.N. Lebedev Physical Institute of RAS, Samara Branch

²Samara State Aerospace University named after Academician S.P. Korolyov
(National Research University)

In this paper laboratory studies of physical and chemical processes with the participation of singlet oxygen molecules $O_2(a^1\Delta)$, oxygen atoms and ozone molecules have been presented. Oxygen atoms and $O_2(a^1\Delta)$ molecules were generated by UV laser photolysis of ozone. Time-resolved absorption spectroscopy was used to measure the concentration of O_3 . For the first time the effects of slowing down of the O_3 regeneration rate and incomplete recovery of the ozone have been detected in laboratory studies. These effects are caused by reactions of vibrationally excited ozone molecule with singlet oxygen molecule $O_2(a^1\Delta)$ and oxygen atom. *Key words:* vibrationally excited ozone, singlet oxygen, oxygen atoms, laser photolysis, ozone regeneration, atmosphere.

Aleksei Torbin, Engineer of SB LPI.

E-mail: torbinalex@gmail.com

Andrey Pershin, Student of SSAU.

E-mail: anchizh93@gmail.com

Valeriy Azyazov, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher of SSAU.

E-mail: azyazov@fian.smr.ru